

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—6251

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 67/02  
C 08 K 3/22  
5/29

識別記号  
CAE  
CAE

庁内整理番号  
6911—4 J  
7342—4 J  
7342—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)1月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

⑯ 発明者 飯坂陽治

堺市新金岡町3の4の1—203

⑰ 特 願 昭57—115568

⑱ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

⑲ 出 願 昭57(1982)7月5日

⑳ 発 明 者 石川良一  
高石市羽衣3の2の3

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ハロゲンで難燃化された熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、(B) 無機系難燃助剤0.1～20重量部、(C) アルカリ土類金属酸化物0.05～5重量部、(D) カルボジイミド化合物0.1～10重量部、(E) 強化充填剤0～150重量部を配合してなる難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は射出成形、押出成形等の成形時に於ける成形機や金型の金属部分に対する腐蝕性が改良され且つ機械的特性、耐熱性、耐加水分解性の優れた特定の組成からなるハロゲン含有難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

ポリエチレン・テレフタレート(以下、PETと略記する。)又はポリブチレン・テレフタレート(以下、PBTと略記する。)などの如き熱可塑性ポリエステル樹脂は優れた物性及び成形加工性により電気・電子部品、自動車部品、機械部品その他の分野で広く使用されている。

特に、これらの熱可塑性ポリエステル樹脂にガラス繊維

をはじめとする強化充填剤を混合せしめると機械的強度及び熱的性質が飛躍的に向上するために、こうして得られる強化組成物は、いわゆる機械部品として最適なものとなる。

ところで最近では、とりわけ電気及び電子部品の分野で火災に対する安全性の要求が高まり、難燃化組成物の使用比率が増している。

一般に、熱可塑性ポリエステル樹脂に難燃性を付与するには難燃剤として有機ハロゲン化合物、特に臭素化芳香族化合物を三酸化アンチモンの如き難燃助剤と組み合わせて配合したり、エステル形成性基を有する臭素化芳香族化合物を共重合した熱可塑性ポリエステルに三酸化アンチモンの如き難燃助剤を配合することにより行われている。

このような有機ハロゲン化合物を用いた熱可塑性ポリエステル樹脂の難燃性組成物は、通常200℃以上の高温下で射出又は押出のような成形加工が行われ、その際微量ながら生成する腐蝕性の加水分解生成物や熱分解生成物により成形機器のスクリー、ディスク、金型等に腐蝕が生ずる。更に言えば、射出成形サイクルを短縮するにつれて、金型表面に生じた腐蝕が進行し表面荒れとなり成形品の外観不良をきたすと共に高価な金型が損傷され問題となっている。

本発明者等は、成形機器に対する腐蝕性がなく、且つ難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂としてすぐれた様々な特性

を保持した組成物を得るべく、慎重検討を所ね本発明に到達したものである。

即ち、本発明は(A)ハロゲンで燐酸化された熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し(B)無機系燐補助剤0.1~20重量部、(C)アルカリ土類金属燐化合物0.05~5重量部、(D)カルボジイミド化合物0.1~10重量部、(E)強化充填剤0~150重量部を配合することにより成形機器に対する腐蝕性が大巾に改善され且つ、機械的特性、電気的特性、耐加水分解性等にすぐれた物性を保持している難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供するのである。

本発明で言う(A)成分のハロゲンで燐酸化された熱可塑性ポリエステル樹脂とは、有機ハロゲン化合物を添加した熱可塑性ポリエステル樹脂及び/又はエステル形成性官能基含有ハロゲン化合物を共重合成分とした熱可塑性ポリエステル樹脂を言う。

ここにおいて熱可塑性ポリエステル樹脂とは、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ドデカン二酸、シクロヘキサ

ジカルボン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、キシリレングリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、両末端が水酸基であるような脂肪族ポリエステルオリゴマー等のグリコール類とから得られるポリエステルのものであり、通常は、フェノールと四塩化エタンとの6対4なる重量比の混合溶液中30℃で測定した固有粘度( $\eta$ )が0.3~1.5dl/gなる範囲のものが用いられる。

また、コモノマー成分として、グリコール酸、ヒドロキシ酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ナフチルグリコール酸のようなヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンのようなラクトン化合物、あるいは熱可塑性を保持しうる範囲内でトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような多官能

性エステル形成性成分を含んでいてもよい。

エステル形成性官能基含有ハロゲン化合物とは例えばジブロモテレフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラブロモフタル酸、ジクロロテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、1,4-ジメチロールテトラブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のような芳香族核に塩素や臭素の如きハロゲンもしくはその化合物を置換基として有し、且つエステル形成性官能基例えば水酸基、カルボキシ基等を有するハロゲン化合物を言い、これらを共重合した熱可塑性ポリエステル樹脂及びこれと他の樹脂とのブロック共重合体も良い。その共重合割合は、樹脂に難燃性を付与する程度用いられる。

特に好ましい熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリ(エチレンブチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリ(ビスフェノールAテレフタレートイソフタレート)、ポリ(ブチレンテトラメチレンエーテルテレフタレート)、2,2-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシテトラブロモフェニル)プロパン共重合ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

さらに、これらの熱可塑性ポリエステル樹脂を主体とするポリマーまたはコポリマーを60重量%以上の範囲で用いる限りは、ポリオレフィン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、ASA樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドもしくは変性PPO樹脂の如き他のポリマー類、あるいはアクリルゴム、グラフトマー、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレングム、ポリエステルエーテル・エラストマーもしくはポリアミドエーテル・エラストマーの如きエラストマー類またはゴム成分などの各種有機所合体との混合物であっても本発明に包含されるものであり、また末端に水酸基を有する低分子量のポリアルキレンテレフタレート( $\eta$ )=0.1~0.5dl/g)を多官能性イソシアネート類で高分子量化せしめたウレタン変性ポリエステル樹脂も包含される。

難燃性を付与する有機ハロゲン化合物としては、ヘキサブロムベンゼン、ペンタブロムトルエン、ペンタブロムフェノール、塩素化パラフィン、塩素化ポリフェニル、臭素化ポリフェニル、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニルエーテル、臭素化ナフタリン、3,4,5,6-テトラブロモ無水フタル酸及びその金属塩、テトラブロモビ

スフェノールA (TBA)、テトラブロモフタルイミド、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート、トリス(2,4,6-トリブロモフェニル)ホスフェート、TBA含有ポリカーボネート樹脂、TBA含有ポリエステル、TBA含有エポキシ樹脂、TBA含有フェノキシ樹脂、ポリ(トリブロモスチレン)、臭素化ポリフェニレンエーテル、ポリ(臭素化フェニルアクリレート)、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はハロゲン化ポリカーボネート樹脂と低分子量ハロゲン化ポリエステルとのブロック共重合体等が挙げられる。

有機ハロゲン化合物を難燃剤として添加する場合のその使用量は難燃性を付与するに十分な量が用いられ、通常非難燃化熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して3~50重量部、好ましくは5~30重量部なる範囲が適当である。

また無機系難燃剤(B)の代表的なものには、三酸化一、四酸化一もしくは五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ソーダ、二酸化錳、メタ亜硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、又は酸化モリブデンなどがあげられ、これらの使用量はハロゲンで難燃化された熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部なる範囲が適当である。0.1重量部

未満では難燃性が劣るし、逆に20重量部を超えると組成物の強度が低下するのでいずれも好ましくない。

有機ハロゲン化合物を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂を高温下で成形する際に発生する腐蝕性の加水分解生成物や熱分解生成物に作用し、金属に対する腐蝕性を著しく抑制するアルカリ土類金属酸化物(C)としては、例えば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化バリウム等が挙げられる。

これらのアルカリ土類金属酸化物は微粉状で表面積の大きいもの、特に多孔性のものが好ましく、又、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等で表面処理されていてもよい。アルカリ土類金属酸化物の使用量は、有機ハロゲン化合物を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して0.05~5重量部が適当であり、0.05重量部未満の配合量では金属の腐蝕防止効果が小さく、不充分であり、一方5重量部を超えて多く使用した場合には、ポリエステル難燃配合物の熱分解や加水分解を著しく促進して物性低下をきたすので好ましくない。

カルボジイミド化合物(D)の併用は、アルカリ土類金属酸化物による熱分解や加水分解等の劣化傾向を抑制し、難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂配合物としてのバランスのとれた優れた物性を長期的に安定化するのに役立つ。

本発明に於て用いられるカルボジイミド化合物は、公知の方法により、適当な触媒の存在下に有機イソシアネートを加熱して脱炭酸反応で製造でき、有機イソシアネートとしては、例えばフェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ジプロピルイソシアネート、2-ブチルイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、プロピルフェニレンジイソシアネート、ジプロピルフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。

市販品としては、バイエル社のStabaxol<sup>®</sup> I (モノカルボジイミド)、Stabaxol<sup>®</sup> PC D (ポリカルボジイミド)等があり、有用に用いられる。

カルボジイミド化合物(D)の配合量は、有機ハロゲン化合物を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1~10重量部が適当であり、その配合量が0.1重量部より少ないと難燃性ポリエステル組成物の物性安定化効果がなく、一方10重量部より多く配合しても改悪効果はそれ以上向上せず経済面からも無意味である。

本発明の組成物としては、以上の各成分のほか、さらに下記する如き強化充填剤(E)をも含めた形の、いわゆる強化難燃性組成物をも包含するものであり、かかる強化

充填剤としては、前記した無機系難燃剤と同様に公知慣用のものがそのまま使用できるが、そのうちでも代表的なものとしてはガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリ繊維；炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化鉄、雲母、アスベスト、ガラス・ビーズまたはガラス・パウダーなどが挙げられる。

就中、ガラス繊維を用いると機械的性質および耐熱性の大幅なる向上と成形収縮率の減少といった数々の特長が発揮されるが、かかるガラス繊維としてはビニルシラン系、アミノシラン系またはエポキシシラン系などのカップリング剤で処理されたものが使用され、ロービング・ガラス、チョップド・ストランド・ガラスまたはミルド・ガラスなどの形状で供給される。

こうしたカップリング剤としては特に、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシランもしくはN- $\beta$ -( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルジメトキシメチルシランなどの如きアミノシラン系； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランもしくは $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系が好適である。

そして、前記した強化充填剤の使用量はハロゲンで難燃化されたポリエステル樹脂の100重量部に対して一般には0~150重量部、好ましくは5~150重量部、特に好ましくは10~100重量部なる範囲が適当であり、またこの強化充填剤としてのガラス繊維の長さは0.005~0.02mmなる範囲が、その長さは0.01~10mm、好ましくは0.05~1mmなる範囲が適当である。

ガラス繊維の長さが余りにも短か過ぎると強化の効果が充分ではなく、長過ぎると成形品の表面仕上がりが悪く、成形加工性も劣るようになる。

また、強化充填剤の量が150重量部を超えて多くなると組成物の成形加工性が不良となるので好ましくない。

さらに本発明の組成物には、他の添加剤として、結晶核剤、顔料、染料、可塑剤、離型剤、滑剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤またはカップリング剤などを用いてもよく、あるいは他の難燃化剤や防錆剤を併用してもよい。

面して、本発明の組成物は例えば、以上に挙げられたすべての成分を予め均一に混合されたのち、単軸または多軸の押出機に供給され、200~300℃で熔融され、混練され、次いで冷却され、ペレットとして調製される。

かくして得られた本発明組成物は優れた難燃性を有する

だけでなく、機械的特性、熱的特性、耐加水分解性などの諸性能も良好で、かつ、成形時に成形機器や金型の腐蝕を生じさせぬために工業的価値は極めて大きく、機械機器部品、電気および電子部品、自動車部品、建材部品などの成形用としてだけではなく、繊維、フィルムおよび接着剤などにも使用できる。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において「部」および「%」は特に断りのない限りはすべて「重量部」および「重量%」を意味するものとする。

#### 実施例1

テレフタル酸ジメチルと1,4-ブタンジオールとを公知の方法の前縮合により得られた(η) = 0.85 dl/gのPBT樹脂91部、デカブロモジフェニルエーテル9部、三酸化アンチモン7.5部、アミノシラン系カップリング剤で処理されたチョップドストランドタイプのガラス繊維46部、Slabaxol<sup>®</sup>PCD(西独バイエル社製芳香族ポリカルボジイミド)2部及び酸化マグネシウムを0部、0.01部、0.1部、1部、5部と量を変えてそれぞれ均一に予備混合し、これを5.0mmφの単軸ペント付押出機にて240℃で熔融混練し、冷却してペレットを得た。

これらのペレットをステンレス製容器内で270℃に加

熱熔融させた中へ鋼材片(SWP-A)をつり下げ2時間保持した後、イオン交換水中に1時間浸漬し錆の発生状況を調べた結果ブランクテストの鋼材片、及び酸化マグネシウム0.1部、1部、5部をそれぞれ配合した難燃組成物の鋼材片は何れも錆の発生が認められなかったが酸化マグネシウムの配合量が0部及び0.01部の難燃組成物でテストした鋼材片には錆がかなり発生した。

#### 実施例2

実施例1に於て、酸化マグネシウムの代りに酸化カルシウム及び酸化亜鉛をそれぞれ1部配合した難燃組成物を均一混練して得たペレットを実施例1と同じ評価法でテストした結果、何れも錆の発生は認められなかった。

#### 実施例3、比較例1及び2

実施例1に於て酸化マグネシウムを0.3部配合した組成物(実施例3)、酸化マグネシウム及びSlabaxol<sup>®</sup>PCDを配合しない組成物(比較例1)及び酸化マグネシウムを0.3部配合し、Slabaxol<sup>®</sup>PCDを配合しない組成物(比較例2)のそれぞれを実施例1に示した条件で熔融押出混練しペレットを得た。

次いでこのペレットから射出成形機を用いて物性測定試験片を作成した。この試験片を120℃の加圧水素気流に3.5時間入れ、ブレッシャークッカーテスト(PCCT)前

後の強度を測定比較した。

又、メルトインデクサー(MI)を用い2160Rの荷重下ペレットを265℃で保持し、保持時間6分、15分に於ける流出量を測定した。

更に、射出成形機の金型内に鋼材片(SS-50)を装荷し、射出温度250℃、金型温度60℃、成形サイクル2.5秒で1000回繰返し成形を行った後の鋼材片の腐蝕状態を目視観察した。

	実施例3	比較例1	比較例2
配 合			
PBT (η) = 0.85	91	91	91
デカブロモジフェニルエーテル	9	9	9
三酸化アンチモン	7.5	7.5	7.5
ガラス繊維	46	46	46
酸化マグネシウム	0.3	0	0.3
Stabaxol® PCD	2	0	0
物 性			
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1650	1700	1360
PCT後の曲げ強度	1400	930	700
MI 6分後 (g/10分)	20	15	35
15分後 ( " )	28	25	155
防 錆 効 果 *	○	×	○

(注) \*防錆効果: 錆(腐蝕)の発生が認められない ○

錆(腐蝕)の発生が認められる ×

Δ 0.5部を均一に予備混合し、これを280℃で溶融混練押出によりペレットを得た。

このペレットを実施例1の方法に従って発錆性テストを行ったが錆の発生は認められず、又、射出成形品の物性も良好であった。

#### 実施例4

テレフタル酸ジメチル、1,4-ブタンジオール及び2,2-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)テトラプロモ)プロパンを公知の方法の取組合により得られた(η) = 0.60 dl/g、ブロム含有率7.0%の共重合PBT樹脂100部に三酸化アンチモン5部、アミノシラン系カップリング剤で処理されたチップドストランドタイプのガラス繊維50部、Stabaxol® PCD 3部及び酸化マグネシウム0.5部を均一に予備混合し、これを50mmφの単軸ペント付押出機にて240℃で溶融混練し、冷却してペレットを得た。

このペレットを実施例1の方法に従って発錆性テストを行ったが錆の発生は認められなかった。

又、このペレットを射出成形して得た試験片の物性は曲げ強度1630 kg/cm<sup>2</sup>、PCT36時間後の曲げ強度1420 kg/cm<sup>2</sup>で強度低下が少なく良好であった。

#### 実施例5

テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールを公知の方法で重縮合を行って得た(η) = 0.65のPBT樹脂88部、トリブロモフェノールオリゴマー(ブロム含量64%)12部、三酸化アンチモン7.5部、アミノシラン系カップリング剤で処理されたチップドストランドタイプのガラス繊維45部、Stabaxol® PCD 3部及び酸化マグネシウ

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社